

Radikalfänger als Stabilisatoren polymerisationsfähiger Verbindungen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt die Verwendung von Radikalfängern zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Verbindungen gegen Polymerisation.

Es ist bekannt, dass polymerisationsfähige Verbindungen etwa durch Wärme oder
Einwirkung von Licht oder Peroxiden leicht zur Polymerisation gebracht werden kön-
10 nen. Da jedoch bei der Herstellung, Aufarbeitung, Lagerung und/oder Transport die Polymerisation aus sicherheitstechnischen und wirtschaftlichen Gründen vermindert oder verringert werden muss, besteht ein ständiger Bedarf an neuen, wirksamen Polymerisationsinhibitoren.

- 15 Insbesondere problematisch ist die chemische und/oder physikalische Bearbeitung bei der Aufarbeitung, wie beispielsweise durch Destillation oder Rektifikation, sowie anschließend die Lagerung und der Transport.

Bekannt sind eine Vielzahl von Stabilisatoren für polymerisationsfähige Verbindungen,
20 insbesondere für Acrylsäure und Methacrylsäure, im folgenden (Meth)acrylsäure genannt, sowie deren Ester, im folgenden (Meth)acrylsäureester genannt.

In GB-A 1 601 979 wird die Stabilisierung einer wässrigen Lösung eines (Meth)acrylat-Salzes mit einem Nitrosophenolat in Gegenwart von EDTA als Chelator beschrieben.

25 In US 4,929,660 wird eine Klebstoffzusammensetzung offenbart, die ein radikalisiertes Acrylmonomer sowie einen Polymerisationsinhibitor, einen Metalchelator und einen Radikalfänger enthält. Bei diesem Radikalfänger handelt es sich um ein N,N-Dialkyl- oder N,N-Diarylalkylhydroxylamin.

30 Die Stabilisierung von ungesättigten quaternären Ammoniumsalzen in Gegenwart von Metallfängern wird in US 5,912,383 beschrieben. Diese Metallfänger können Diethylentriaminpentaessigsäure und N-(Hydroxyethyl)ethylendiamintriessigsäure sowie die dazugehörigen Natriumsalze sein.

35 In der deutschen Offenlegungsschrift DE-A 199 20 796 wird ein Verfahren zur Herstellung von Isobornyl(meth)acrylat durch Umsetzung von Camphen mit (Meth)acrylsäure beschrieben, das ebenfalls in Gegenwart eines Chelatbildners durchgeführt wird. Als Chelatbildner offenbart diese Schrift Nitritotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure,
40 N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamintriessigsäure, 1,2-Cyclohexylendinitritotetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, 3,6-Dioxaoctamethylendinitritotetraessigsäure sowie die Alkalimetallsalze dieser Säuren.

WO 02/26685 beschreibt die Stabilisierung von Acrylmonomeren während der Destillation mit einem Stabilisator in Gegenwart von Sauerstoff mit einem Metallfänger, der ausgewählt ist aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und deren Na-Salz (Na_5DTPA) sowie trans-1,2-

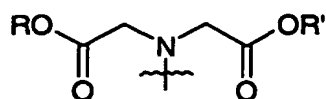
5 Cyclohexandiaminpentaessigsäure. Diese Metallfänger werden zur Komplexierung von freiem Eisen eingesetzt.

Die japanischen Offenlegungsschriften JP 05-295011 und JP 05-320205 beschreiben ebenfalls die Stabilisierung von Acrylsäure in Gegenwart von EDTA, DTPA, CYDTA
10 und deren Alkalisalze.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein alternatives Verfahren zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Verbindungen gegen Polymerisation bei der Aufarbeitung, Lagerung und/oder Transport zur Verfügung zu stellen.

15 Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Verbindungen gegen Polymerisation bei der Aufarbeitung, Lagerung und/oder Transport, worin mindestens ein Radikalfänger, der mindestens zwei Glycineinheiten enthält, verwendet wird, mit der Maßgabe, dass der Radikalfänger nicht ausgewählt ist
20 aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), trans-1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure (CYDTA) und deren Alkali- und Erdalkalisalze.

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man wenigstens einen Radikalfänger, der mindestens zwei Glycineinheiten enthält, mit der Maßgabe, dass der Radikalfänger nicht ≥ 2 der folgenden Struktureinheiten aufweist:

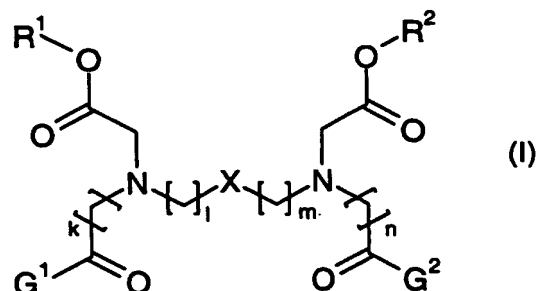


30 worin R, R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Metall sein können. Beispielsweise handelt es sich bei diesen Metallen um Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man wenigstens einen Radikalfänger, der mindestens zwei Glycineinheiten und mindestens eine Amid- und/oder Estereinheit enthält. Bevorzugt weist der Radikalfänger zwei Amideinheiten auf.

Ganz besonders bevorzugt werden solche Radikalfänger der allgemeinen Formel (I) verwendet:

3



Im einzelnen können sein:

- 5 G^1 kann NR^3R^4 oder OR^7 und G^2 kann NR^5R^6 oder OR^8 sein.

- X kann C_1 - C_{20} -Alkyl, NCH_2COOR^9 , NR^{10} , O, S, PR^{11} , Se, $SiOR^{12}R^{13}$ oder Aryl sein, wobei die genannten Substituenten an beliebiger Position, allerdings nicht mehr als fünfmal, bevorzugt nicht mehr als viermal, besonders bevorzugt nicht mehr als dreimal durch ein oder mehrere Heteroatome und/oder Halogenatome substituiert sein können. Bevorzugt ist X eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe oder $NCHCOOR^9$, besonders bevorzugt ist X eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder $NCHCOOR^9$.

- 15 k, l, m und n sind unabhängig voneinander 0 bis 20. Bevorzugt sind l und m im Bereich von 0 bis 10, besonders bevorzugt von 0 bis 5, ganz besonders bevorzugt von 0 bis 3 und insbesondere bevorzugt 0 bis 2. Bevorzugt haben k und n den selben Wert, z. B. im Bereich von 0 bis 10, bevorzugt von 0 bis 5, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 3, insbesondere haben k und n den Wert 1.

- 20 Die Reste R^1 bis R^8 können im einzelnen die folgende Bedeutung haben:

- 25 R^1 bis R^6 können unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkenylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkynyl, C_2 - C_{20} -Alkynylcarbonyl, C_3 - C_{15} -Cycloalkyl, C_5 - C_{15} -Cycloalkylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Heterocyclen sein,

- R^7 und R^8 können unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkenylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkynyl, C_2 - C_{20} -Alkynylcarbonyl, C_3 - C_{15} -Cycloalkyl, C_5 - C_{15} -Cycloalkylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Heterocyclen sein,

30

wobei

- a) im Falle der genannten aliphatischen Substituenten die Reste R^3 und R^4 beziehungsweise R^5 und R^6 auch miteinander verbunden sein können und so gemein-

sam einen drei- bis achtegliedrigen, bevorzugt einen fünf- bis siebengliedrigen und besonders bevorzugt einen fünf- bis sechsgliedrigen Ring bilden können,

b) die genannten aliphatischen Substituenten geradkettig oder verzweigt sein können,

c) die Substituenten jeweils an beliebiger Position durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein können, wobei die Anzahl dieser Heteroatome nicht mehr als 10 beträgt, bevorzugt nicht mehr als 8, besonders bevorzugt nicht mehr als 5 und insbesondere nicht mehr als 3, und/oder

d) die Substituenten jeweils an beliebiger Position, allerdings nicht mehr als fünfmal, bevorzugt nicht mehr als viermal und besonders bevorzugt nicht mehr als dreimal durch Alkyl, Alkyloxy, Alkyloxycarbonyl, Aryl, Aryloxy, Aryloxycarbonyl, Hydroxycarbonyl, Aminocarbonyl, Heterocyclen, Heteroatome oder Halogenatome substituiert sein können, wobei diese ebenfalls maximal zweimal, bevorzugt maximal einmal mit den genannten Gruppen substituiert sein können.

R⁹ bis R¹³ sind gegebenenfalls unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl.

Im einzelnen haben die für die verschiedenen Reste R angegebenen Sammelbegriffe folgende Bedeutung:

C₁-C₂₀-Alkyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl und Decyl sowie deren Isomere.

C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl: eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl wie beispielsweise Formyl, Acetyl, n- oder iso-Propionyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butanoyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Pentanoyl, n- oder iso-Nonanoyl, n-Dodecanoyl.

C₂-C₂₀-Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-

- propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, sowie die Isomere von Heptenyl, Octenyl, Nonenyl und Decenyl.

C₂-C₂₀-Alkenylcarbonyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkylcarbonyl wie beispielsweise Ethenoyl, Propenoyl, Butenoyl, Pentenoyl, Nonenoyl sowie deren Isomere.

- C₂-C₂₀-Alkynyl:** geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl sowie die Isomere von Heptinyl, Octinyl, Noninyl, Decinyl.

C₂-C₂₀-Alkynylcarbonyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkynylcarbonyl wie beispielsweise Propinoyl, Butinoyl, Pentinoyl, Noninoyl, Decinoyl sowie deren Isomere.

5 C₃-C₁₅-Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis zu 15 Kohlenstoffringgliedern, bevorzugt C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes cyclisches System wie z. B. Norbornyl oder Norbenyl.

10 C₃-C₁₅-Cycloalkylcarbonyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 15 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind, bevorzugt C₃-C₈-Cycloalkylcarbonyl.

Aryl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem enthaltend 6 bis 14 Kohlenstoffringglieder, z. B. Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges aromatisches Ringsystem.

15 Arylcarbonyl: bevorzugt ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist, wie z. B. Benzoyl, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges aromatisches Ringsystem.

20 Heterocyclen: fünf- bis zwölfgliedriges, bevorzugt fünf- bis neungliedriges, besonders bevorzugt fünf- bis sechsgliedriges Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisendes gegebenenfalls mehrere Ringe aufweisendes Ringsystem wie beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, 25 Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl.

30 Die im einzelnen aufgeführten Substituenten können wie zuvor beschrieben jeweils an beliebiger Position durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein, wobei die Anzahl dieser Heteroatome nicht mehr als 10, bevorzugt nicht mehr als 8, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 5 und insbesondere nicht mehr als 3 beträgt, und/oder jeweils an beliebiger Position, allerdings nicht mehr als fünfmal, bevorzugt nicht mehr als viermal und besonders bevorzugt nicht mehr als dreimal, durch Alkyl, Alkyloxy, Alkyloxycarbonyl, Aryl, Aryloxy, Aryloxycarbonyl, Hydroxycarbonyl, Aminocarbonyl, Heterocyclen, Heteroatome oder Halogenatome substituiert sein können, wobei diese ebenfalls maximal zweimal, bevorzugt maximal einmal mit den genannten Gruppen substituiert sein können.

40 Die in dieser Gruppe genannten Verbindungsklassen Alkyl, Aryl und Heterocyclen haben die zuvor genannte Bedeutung.

Heteroatome sind Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor.

Alkyloxy bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden ist, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyloxy wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy.

Alkoxy-carbonyl ist eine Alkoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkoxy-carbonyl.

Aryloxy ist ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden ist, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges aromatisches Ringsystem.

Aryloxy-carbonyl ist eine ein- bis dreikernige Aryloxygruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges Aryloxy-carbonyl.

Halogenatome sind Fluor, Chlor, Brom und Iod.

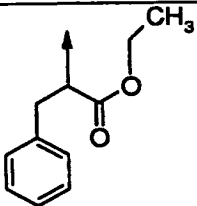
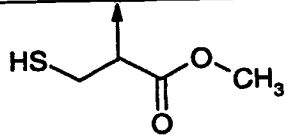
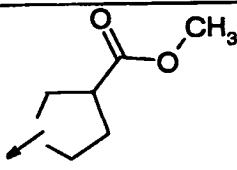
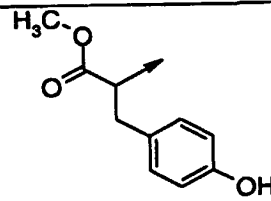
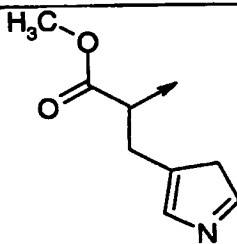
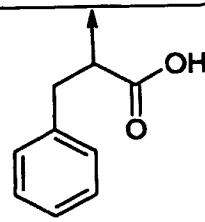
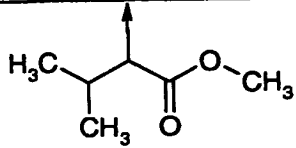
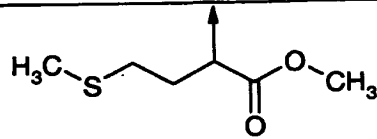
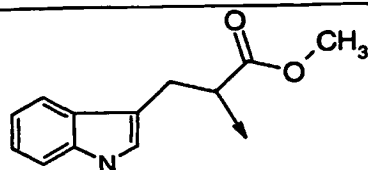
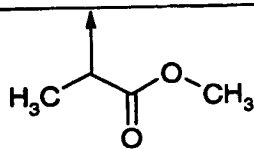
Bevorzugt sind die Reste R¹ und R² gleich und sind Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl.

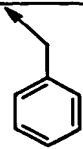
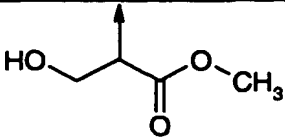
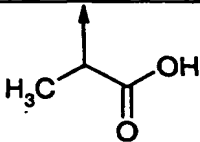
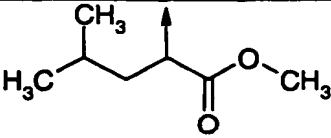
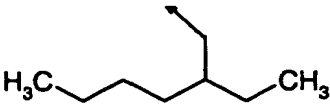
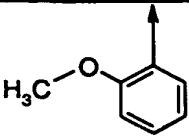
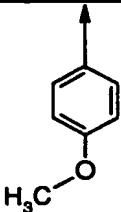
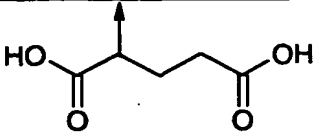
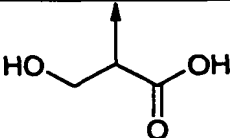
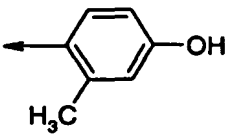

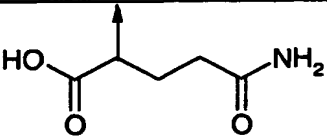
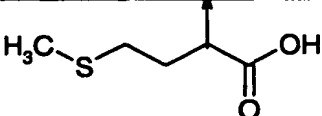
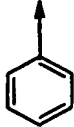
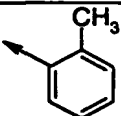
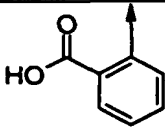
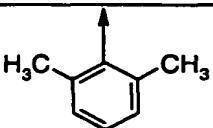
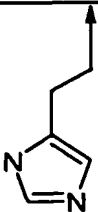
Bevorzugt sind die Reste R³ und R⁵ gleich und sind Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkyl-carbonyl, besonders bevorzugt Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₁₀-Alkyl-carbonyl, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkyl-carbonyl.

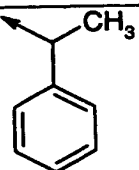
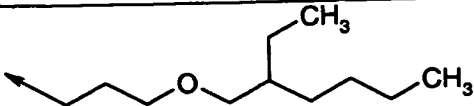
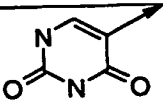
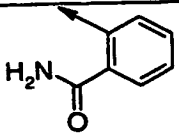
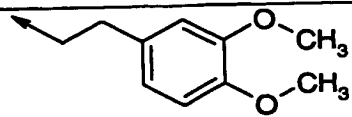
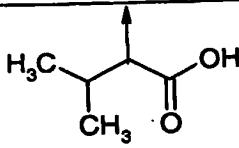
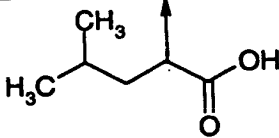
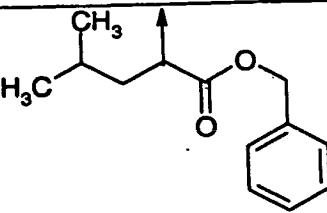
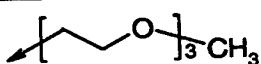
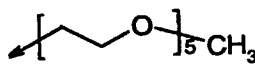
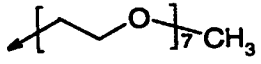
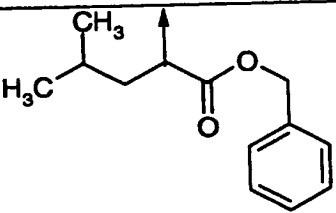
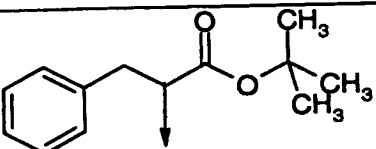
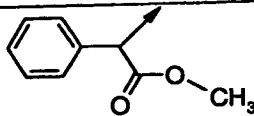
Bevorzugt sind die Reste R⁴ und R⁶ beziehungsweise R⁷ und R⁸ gleich und sind C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkyl-carbonyl, Aryl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkenyl-carbonyl, C₂-C₂₀-Alkynyl oder C₂-C₂₀-Alkynyl-carbonyl. Wie zuvor beschrieben können die Reste jeweils an beliebiger Position durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein, wobei die Anzahl dieser Heteroatome nicht mehr als 10, bevorzugt nicht mehr als 8, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 5 und insbesondere nicht mehr als 3 beträgt, und/oder jeweils an beliebiger Position, allerdings nicht mehr als fünfmal, bevorzugt nicht mehr als viermal und besonders bevorzugt nicht mehr als dreimal, durch Alkyl, Alkyloxy, Alkyloxy-carbonyl, Aryl, Aryloxy, Aryloxy-carbonyl, Hydroxy-carbonyl, Amino-carbonyl, Heterocyclen, Heteroatome oder Halogenatome substituiert sein können, wobei diese ebenfalls maximal zweimal, bevorzugt maximal einmal mit den genannten Gruppen substituiert sein können.

- Besonders bevorzugte Reste R^4 und R^6 beziehungsweise R^7 und R^8 sind ausgewählt aus Phenyl, Benzyl, p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p- Hydroxyphenyl, 1-Hydroxyhexyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethoxylat mit 4 bis 10 EO-Einheiten, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetraamin und Aminosäuren wie beispielsweise Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparagin- oder Glutaminsäure, Lysin, Arginin oder Histidin.
- 5
- 10 Beispielsweise können R^4 und R^6 beziehungsweise R^7 und R^8 die in Tabelle 1 genannten Reste sein.

Tabelle 1

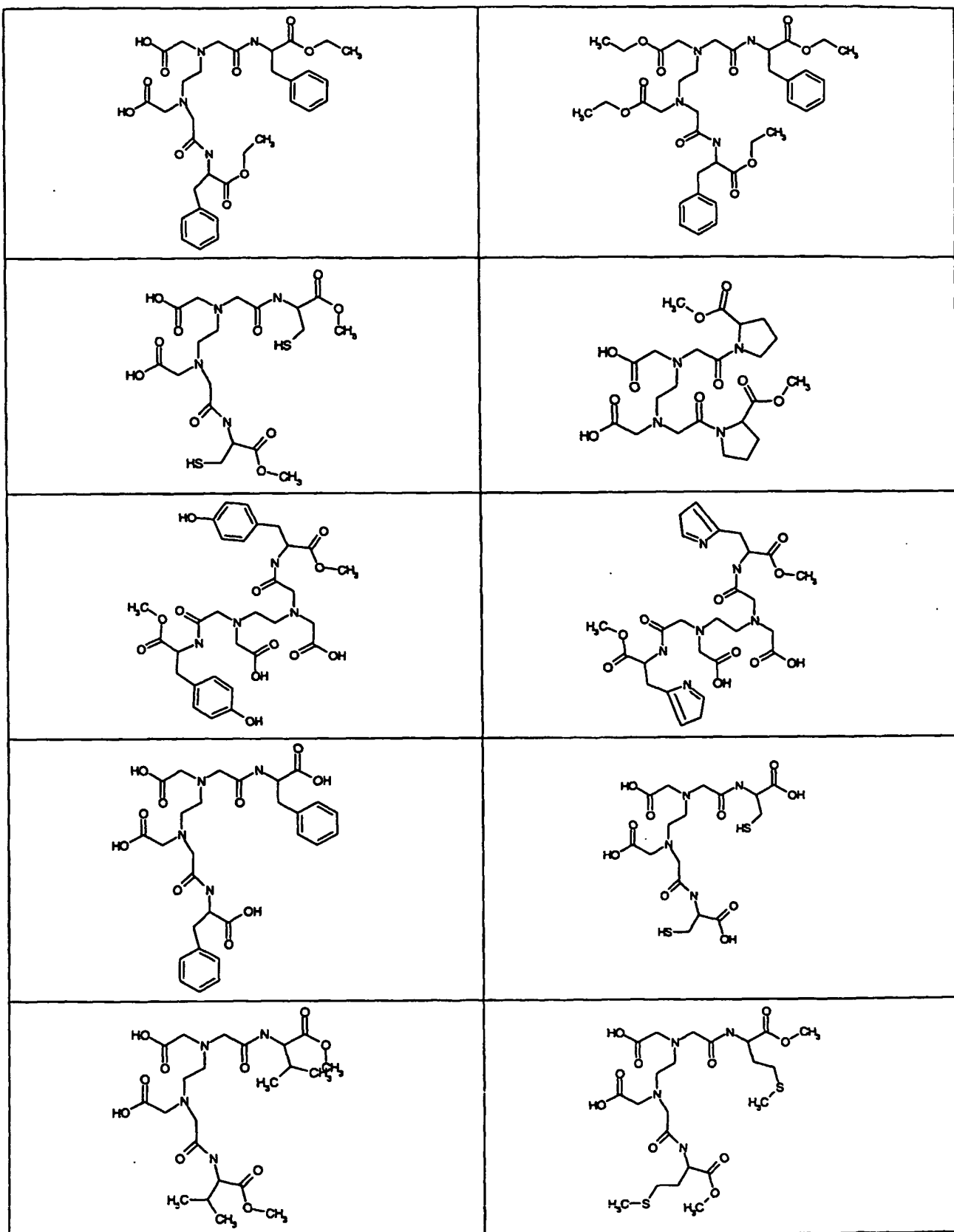
	
	
	
	
	
	
	
	
	

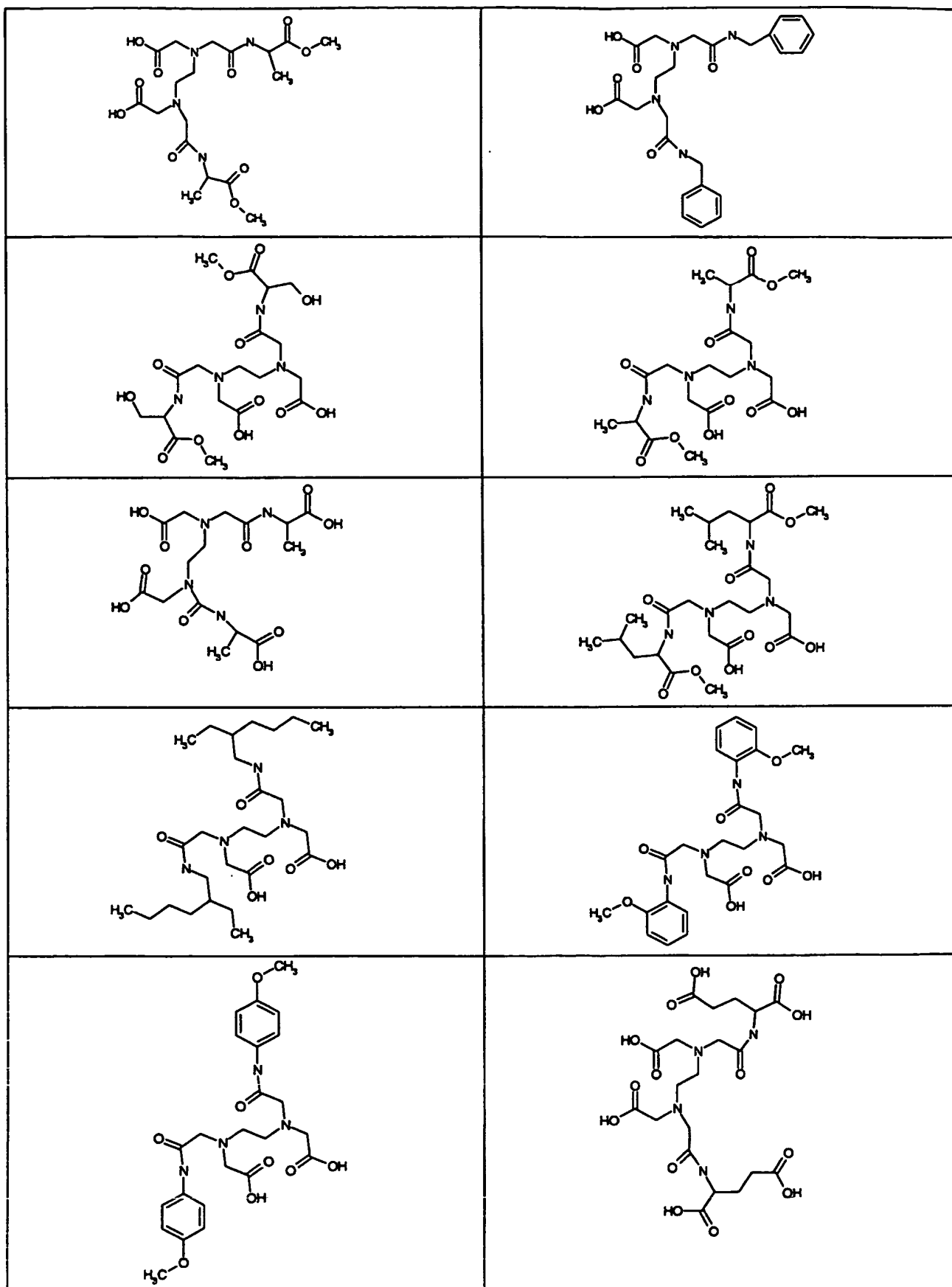
	
	
	
	
	
	
	
CH_2COOH	C_4H_9
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OH}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	

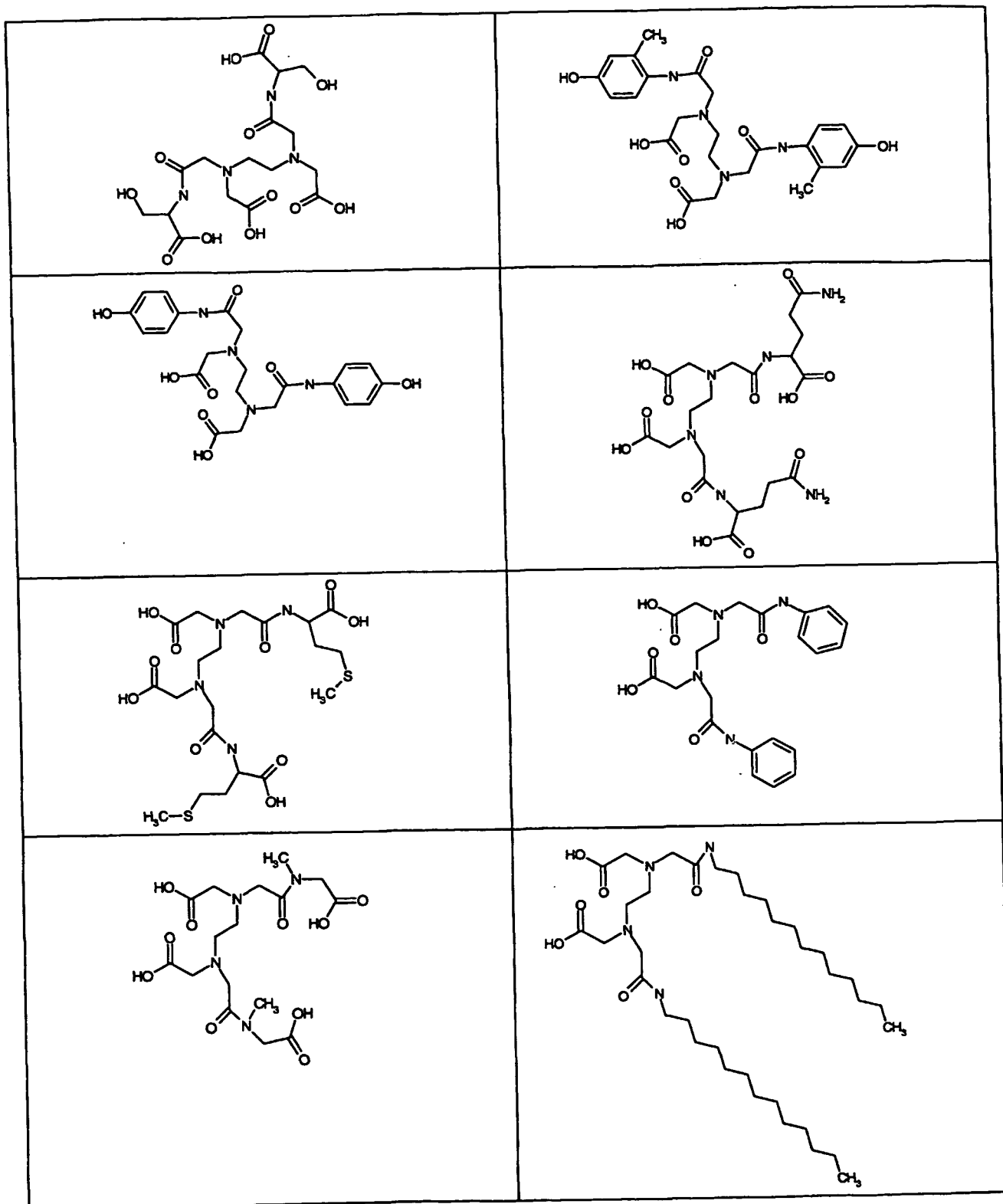
Selbstverständlich sind alle Kombinationen der genannten Substituenten R und X mit den genannten Zahlen für k, l, m und n möglich.

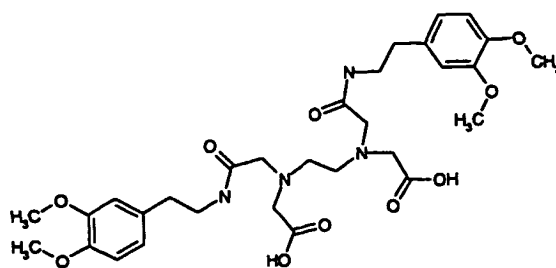
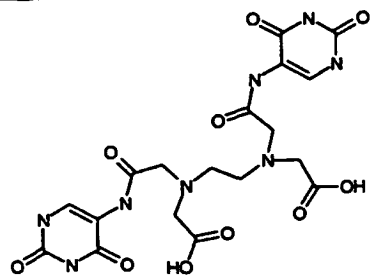
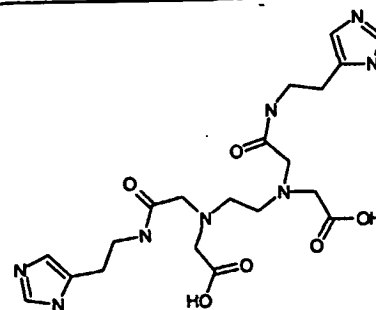
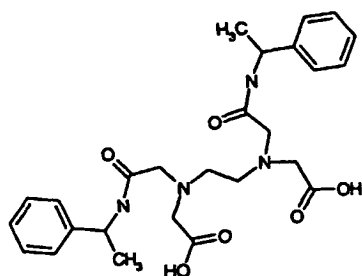
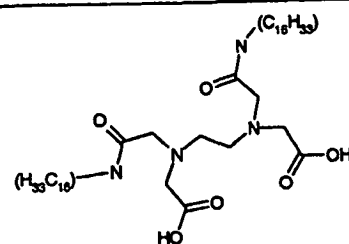
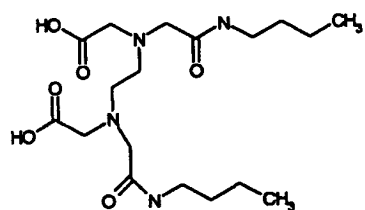
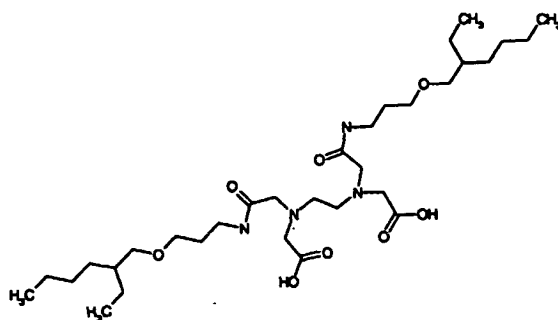
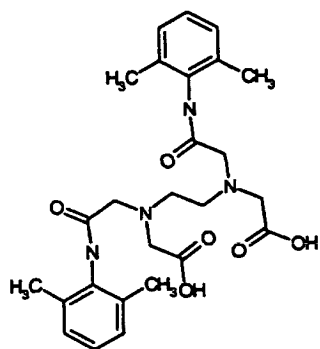
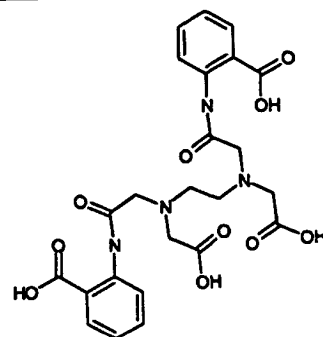
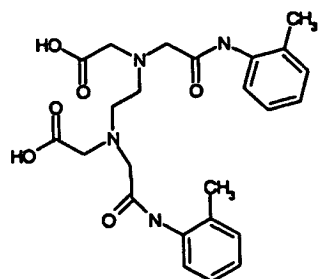
5 In Tabelle 2 sind die bevorzugten Individuen der Formel (I) zusammengefasst.

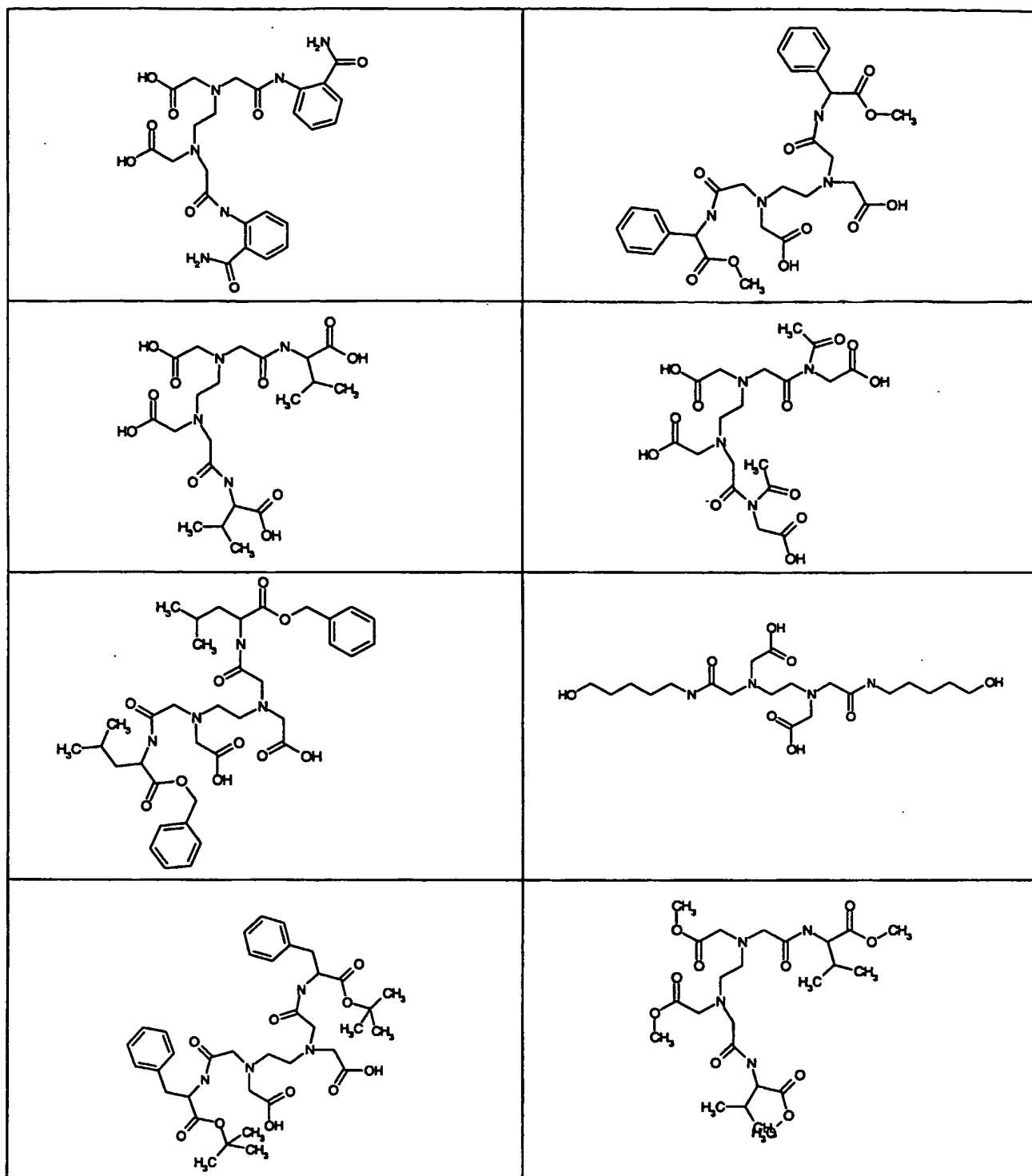
Tabelle 2

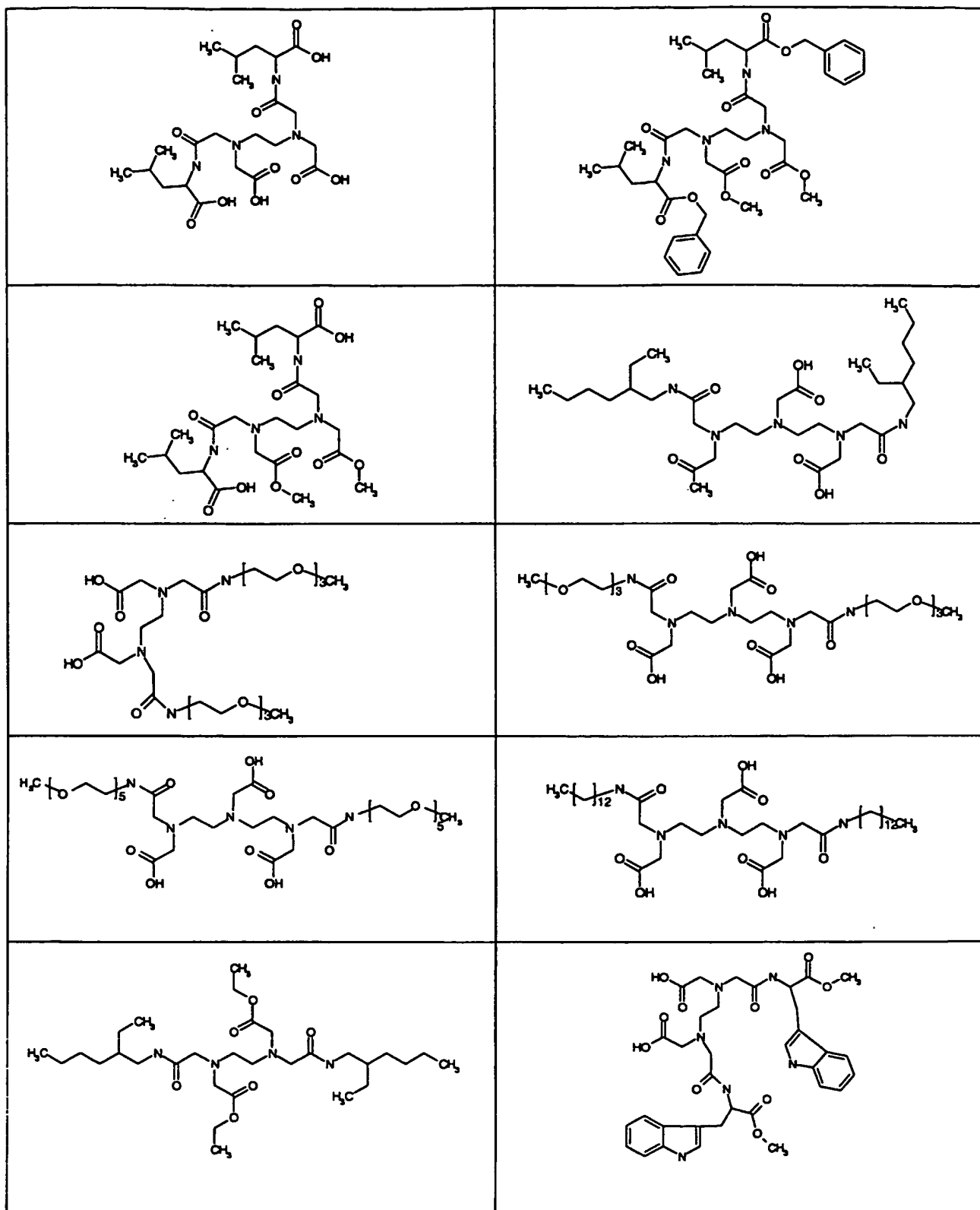


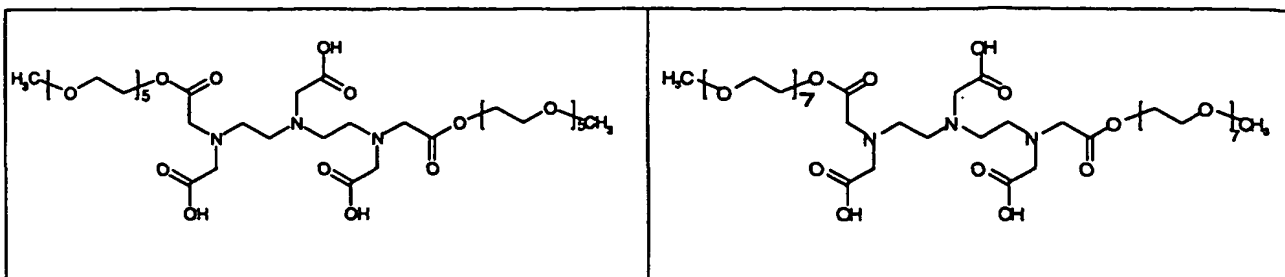












Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt beispielsweise analog der in DE-A 101 05 014 und CH-A 569 405 beschriebenen Synthesewege. Die darin offenbarten Verbindungen werden als Metallkomplexe bei Metallmangelerscheinungen bzw. als Kontrastmittel in der Diagnostik verwendet. Ein genereller Syntheseweg wird in Bioorganic Medicinal Chemistry Letters 2001, 11, 2573 offenbart.

Üblicherweise werden die Radikalfänger einzeln oder als Gemisch eingesetzt, wobei bevorzugt nicht mehr als fünf, besonders bevorzugt nicht mehr als vier und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als drei der zuvor genannten Radikalfänger eingesetzt werden.

Die Menge, in der die erfindungsgemäßen Radikalfänger eingesetzt werden, um eine stabilisierende Wirkung auf die polymerisationsfähige Verbindung auszuüben, ist im Rahmen fachüblicher Versuche zu ermitteln.

Beispielsweise werden von 0,1 bis 1000 ppm eines Radikalfängers oder eines Radikalfängergemisches bezogen auf die polymerisationsfähige Verbindung eingesetzt, bevorzugt 1 bis 900 ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 ppm, ganz besonders bevorzugt 50 bis 700 ppm und insbesondere 100 bis 500 ppm.

Die Radikalfänger können erfindungsgemäß vorteilhaft zusammen mit mindestens einer anderen als Stabilisator und/oder Costabilisator bekannten Verbindung verwendet werden. Diese sind z. B. in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 102 49 507.6 sowie in DE-A 102 58 329, DE-A 198 56 565 und in EP-A 765 856 beschrieben.

Als Costabilisatoren kommen sauerstoffhaltige Gase, phenolische Verbindungen, Chinone und Hydrochinone, N-Oxylverbindungen, aromatische Amine und Phenylendiamine, Imine, Sulfonamide, Oxime, Hydroxylamine, Harnstoffderivate, phosphorhaltige Verbindungen, schwefelhaltige Verbindungen, Komplexbildner auf Basis von Tetraazaannulen (TAA) und/oder Metallsalze, sowie gegebenenfalls Mischungen davon in Frage.

Sauerstoffhaltige Gase können beispielsweise solche Gase sein, die einen Sauerstoffgehalt zwischen 0,1 und 100 Vol.-%, bevorzugt von 0,5 bis 50 Vol.-% und besonders

bevorzugt von 1 bis 25 Vol.-% aufweisen. Beispielsweise können dies Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Sauerstoff oder Distickstofftrioxid oder Luft sein. Diese können einzeln, in beliebigen Mischungen miteinander oder mit einem anderen Gas vermischt eingesetzt werden, beispielsweise Stickstoff, Edelgase, Wasserdampf, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid oder niedere Alkane, bevorzugt sind Luft oder Luft-Stickstoff-Gemische.

Phenolische Verbindungen sind z. B: Phenol, Alkylphenole, beispielsweise o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 4,4'-Oxydiphenyl, 3,4-Methylendioxydiphenol (Sesamol), 3,4-Dimethylphenol, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2-(1'-Methylcyclohex-1'-yl)-4,6-dimethylphenol, 2- oder 4-(1'-Phenyleth-1'-yl)phenol, 2-tert.-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol, Nonylphenol [CAS-Nr. 11066-49-2], Octylphenol [CAS-Nr. 140-66-9], 2,6-Dimethylphenol, Bisphenol A, Bisphenol B, Bisphenol C, Bisphenol F, Bisphenol S, 3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Koresin® der BASF Aktiengesellschaft, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoesäuremethylester, 4-tert.-Butylbrenzcatechin, 2-Hydroxybenzylalkohol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,5-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2-Isopropylphenol, 4-Isopropylphenol, 6-Isopropyl-m-kresol, n-Octadecyl-β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxyethyl-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)isocyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat], 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 6-sek.-Butyl-2,4-dinitrophenol, Irganox® 565, 1010, 1076, 1141, 1192, 1222 und 1425 der Firma Ciba Spezialitätenchemie, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehexadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctylester, 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat], 1,9-Nonandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 1,7-Heptandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 1,1-Methandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, 3-(3',5'-Dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, Bis-(3-tert.-butyl-5-ethyl-2-hydroxyphen-1-yl)methan, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphen-1-yl)methan, Bis-[3-(1'-methylcyclohex-

- 1'-yl)-5-methyl-2-hydroxyphen-1-yl]methan, Bis-(3-tert.-butyl-2-hydroxy-5-methylphen-1-yl)methan, 1,1-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphen-1-yl)ethan, Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphen-1-yl)sulfid, Bis-(3-tert.-butyl-2-hydroxy-5-methylphen-1-yl)sulfid, 1,1-Bis-(3,4-dimethyl-2-hydroxyphen-1-yl)-2-methylpropan, 1,1-Bis-(5-tert.-butyl-3-methyl-2-hydroxyphen-1-yl)butan, 1,3,5-Tris-[1'-(3'',5'')-di-tert.-butyl-4''-hydroxyphen-1''-yl)meth-1'-yl]-2,4,6-trimethylbenzol, 1,1,4-Tris-(5'-tert.-butyl-4'-hydroxy-2'-methylphen-1'-yl)butan und tert.-Butylcatechol, sowie Aminophenole, wie z. B. p-Aminophenol, Nitrosophenole, wie z. B. p-Nitrosophenol, p-Nitroso-o-kresol, Alkoxyphenole, beispielsweise 2-Methoxyphenol (Guajacol, Brenzcatechinmonomethylether), 2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether), Mono- oder Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyanisol, 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzylalkohol (Syringaalkohol), 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd (Ethylvanillin), 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (Isovanillin), 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon (Acetovanillon), Eugenol, Dihydroeugenol, Isoeugenol, Tocopherole, wie z. B. α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Tocopherol, Tocol, α -Tocopherolhydrochinon, sowie 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-Dimethyl-7-hydroxycumaran).
- Als Chinone und Hydrochinone sind beispielsweise geeignet Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether (4-Methoxyphenol), Methylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 4-Methylbrenzcatechin, tert-Butylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, Benzochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, tert-Butylhydrochinon, 4-Ethoxyphenol, 4-Butoxyphenol, Hydrochinonmonobenzylether, p-Phenoxyphenol, 2-Methylhydrochinon, Tetramethyl-p-benzochinon, Diethyl-1,4-cyclohexandion-2,5-dicarboxylat, Phenyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-3-benzyl-p-benzochinon, 2-Isopropyl-5-methyl-p-benzochinon (Thymochinon), 2,6-Diisopropyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-3-hydroxy-p-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon, Embelin, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2-Amino-5-methyl-p-benzochinon, 2,5-Bisphenylamino-1,4-benzochinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Anilino-1,4-naphthochinon, Anthrachinon, N,N-Dimethylindoanilin, N,N-Diphenyl-p-benzochinondiimin, 1,4-Benzochinondioxim, Coerulignon, 3,3'-Di-tert.-butyl-5,5'-dimethyldiphenochinon, p-Rosolsäure (Aurin), 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyliden-benzochinon, 2,5-Di-tert.-Amylhydrochinon.

- Als N-Oxyle (Nitroxyl- oder N-Oxyl-Radikale, Verbindungen, die wenigstens eine >N-O•-Gruppe aufweisen) sind z. B. geeignet 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl, Uvinul® 4040P der BASF Aktiengesellschaft, 4,4',4''-Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)phosphit, 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, 1-

Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-methoxypiperidin, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-trimethylsilyloxypiperidin, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-2-ethylhexanoat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-sebacat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-stearat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-benzoat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-(4-tert-butyl)benzoat, Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat, 1,10-Dekandisäure-bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)ester, Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)n-butylmalonat, Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)phthalat, Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)isophthalat, Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)terephthalat, Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexahydroterephthalat, N,N'-Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipinamid, N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)caprolactam, N-(1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)dodecylsuccinimid, 2,4,6-Tris-[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)]triazin, N,N'-Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis-formyl-1,6-diaminohexan, 4,4'-Ethylen-bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on).

Als aromatische Amine oder Phenylendiamine sind beispielsweise geeignet N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-diphenylamin, Nitrosodiethylanilin, p-Phenylendiamin, N,N'-Dialkyl-p-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatome bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, beispielsweise N,N'-Di-iso-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-iso-propyl-p-phenylendiamin, Irganox® 5057 der Firma Ciba Spezialitätenchemie, N-Phenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N-phenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin (Kerobit® BPD der BASF Aktiengesellschaft), N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin (Vulkanox® 4010 der Bayer AG), N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, Iminodibenzyl, N,N'-Diphenylbenzidin, N-Phenyltetraanilin, Acridon, 3-Hydroxydiphenylamin, 4-Hydroxydiphenylamin.

Imine sind z. B. Methylethylimin, (2-Hydroxyphenyl)benzochinonimin, (2-Hydroxyphenyl)benzophenonimin, N,N-Dimethylindoanilin, Thionin (7-Amino-3-imino-3H-phenothiazin), Methylen violett (7-Dimethylamino-3-phenothiazinon).

Als Stabilisator wirksame Sulfonamide sind beispielsweise N-Methyl-4-toluolsulfonamid, N-tert.-Butyl-4-toluolsulfonamid, N-tert.-Butyl-N-oxyl-4-toluolsulfonamid, N,N'-Bis(4-sulfanilamid)piperidin, 3-[[5-(4-Aminobenzoyl)-2,4-dimethylbenzolsulfonyl]ethylamino]-4-methylbenzolsulfonsäure, wie in DE-A 102 58 329.

Oxime können beispielsweise Aldoxime, Ketoxime oder Amidoxime sein, wie beispielsweise in DE-A 101 39 767 beschrieben, bevorzugt Diethylketoxim, Acetonoxim,

- Methylethylketoxim, Cyclohexanonoxim, Benzaldehydoxim, Benzildioxim, Dimethylglyoxim, 2-Pyridinaldoxim, Salicylaldoxim, Phenyl-2-pyridylketoxim, 1,4-Benzochinondioxim, 2,3-Butandiondioxim, 2,3-Butandionmonooxim, 9-Fluorennonoxim, 4-tert.-Butyl-cyclohexanonoxim, N-Ethoxy-acetimidensäureethylester, 2,4-Dimethyl-3-pentanonoxim, Cyclododecanonoxim, 4-Heptanonoxim und Di-2-Furanylethandiondioxim oder andere aliphatische oder aromatische Oxime beziehungsweise deren Reaktionsprodukte mit Alkylübertragungsreagenzien, wie z. B. Alkylhalogenide, -triflate, -sulfonate, -tosylate, -carbonate, -sulfate, -phosphate oder dergleichen.
- 10 Hydroxylamine sind z. B. N,N-Diethylhydroxylamin und solche, die in der internationalen Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP/03/03139 offenbart sind.
- Als Harnstoffderivate sind beispielsweise geeignet Harnstoff oder Thioharnstoff.
- 15 Phosphorhaltige Verbindungen sind z. B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, Hypophosphorige Säure, Trinonylphosphit, Triethylphosphit oder Diphenylisopropylphosphin.
- Als schwefelhaltige Verbindungen sind beispielsweise geeignet Diphenylsulfid, Phenothiazin und schwefelhaltige Naturstoffe wie Cystein.
- 20 Komplexbildner auf Basis von Tetraazaannulen (TAA) sind z. B. Diebenzotetraaza[14]annulene und Porphyrine wie sie in Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 105-115 genannt werden.
- 25 Metallsalze sind z. B. Kupfer-, Mangan-, Cer-, Nickel-, Chrom-, -carbonat, -chlorid, -dithiocarbamat, -sulfat, -salicylat oder -acetat, -stearat, -ethylhexanoat.
- 30 Bevorzugte Costabilisatoren sind sauerstoffhaltige Gase, Phenothiazin, o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2,6-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Octylphenol [140-66-9], Nonylphenol [11066-49-2], 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Bisphenol A, tert.-Butylcatechol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder Methylhydrochinon, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl sowie Mangan(II)acetat, Cer(III)carbonat, Cer(III)acetat oder Cer(III)ethylhexanoat, Cer(III)stearat sowie Gemische davon in unterschiedlicher Zusammensetzung.
- 35
- 40 Besonders bevorzugt sind Luft, Luft-Stickstoff-Gemische, Phenothiazin, o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Octylphenol [140-66-9], Nonylphenol [11066-49-2], 2,6-

Dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, tert.-Butylcatechol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder Methylhydrochinon, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl sowie Cer(III)acetat oder Cer(III)ethylhexanoat und Gemische aus wenigstens
5 zwei der genannten Komponenten.

Insbesondere bevorzugt sind Luft, Luft-Stickstoffgemische, Phenothiazin, Hydrochinon und Hydrochinonmonomethylether sowie 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin, Cer(III)acetat oder Cer(III)ethylhexanoat und
10 Gemische davon.

Die Art der Zugabe des erfindungsgemäßen Stabilisators und der gegebenenfalls einzusetzenden Costabilisatoren ist nicht beschränkt. Der zugesetzte erfindungsgemäße
15 Stabilisator kann jeweils einzeln oder als Gemisch mit weiteren erfindungsgemäßen Stabilisatoren und/oder mit vorgenannten Costabilisatoren zugesetzt werden, in flüssiger oder in gelöster Form in einem geeigneten Lösungsmittel, wobei dieses Lösungsmittel selber ein Stabilisator sein kann, wie z. B. in DE-A 102 00 583 beschrieben. Als Lösungsmittel geeignet sind weiterhin beispielsweise Stoffströme aus der Herstellung
20 der polymerisationsfähigen Verbindung. Diese können beispielsweise die reinen Produkte, d. h. die polymerisationsfähigen Verbindungen, in einer Reinheit von in der Regel 95 % oder mehr, bevorzugt 98 % oder mehr und besonders bevorzugt 99 % oder mehr sein, aber auch die zur Herstellung der polymerisationsfähigen Verbindungen eingesetzten Edukte, in einer Reinheit von 95 % oder mehr, bevorzugt 98 % oder mehr
25 und besonders bevorzugt 99 % oder mehr, oder solche Stoffströme, die Edukte und/oder Produkte und/oder Zwischenprodukte und/oder Nebenprodukte enthalten.

Die Konzentration der eingesetzten Lösungen ist nur durch die Löslichkeit des Stabilisators/Stabilisatorgemisches in dem Lösungsmittel begrenzt, beispielsweise kann sie
30 0,1 – 50 Gew.-% betragen, bevorzugt 0,2 – 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 – 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 – 5 Gew.-%.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Radikalfänger bzw. Radikalfängergemische auch als Schmelze eingesetzt werden, beispielsweise wenn der Schmelzpunkt unter 120 °C, bevorzugt unter 100 °C, besonders bevorzugt unter 80 °C und insbesondere unter 60 °C beträgt.
35

In einer weiteren bevorzugten Form werden die erfindungsgemäßen Radikalfänger bzw. Radikalfängergemische als Schmelze mit einem Phenol mit einem Schmelzpunkt unter 120 °C, bevorzugt unter 100 °C, besonders bevorzugt unter 80 °C und insbesondere unter 60 °C als Costabilisator eingesetzt. Besonders bevorzugt ist das Phenol ausgewählt unter p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-
40

Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Hydrochinon und Hydrochinonmonomethylether.

Wie zuvor beschrieben werden 0,1 bis 1000 ppm des erfindungsgemäßen Radikalfängers oder eines Gemisches von Radikalfängern bezogen auf die polymerisationsfähige

5 Verbindung eingesetzt. Wird ein Gemisch von erfindungsgemäßen Radikalfängern mit Costabilisatoren verwendet, so werden 0,1 bis 5000 ppm, bevorzugt 1 bis 4000 ppm, besonders bevorzugt 5 bis 2500 ppm, besonders bevorzugt 10 bis 1000 ppm und insbesondere 50 bis 750 ppm bezogen auf die polymerisationsfähige Verbindung eingesetzt.

10

Wird ein Gemisch von mehreren Stabilisatoren bzw. Costabilisatoren verwendet, so können diese sowohl unabhängig voneinander an verschiedenen oder gleichen Dosierstellen zugeführt werden als auch unabhängig voneinander in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst werden.

15

Erfindungsgemäß werden die Stabilisatoren/Stabilisatorgemische bevorzugt an solchen Stellen eingesetzt, an denen die polymerisationsfähige Verbindung, beispielsweise durch hohe Reinheit, hohe Verweilzeit und/oder hohe Temperatur, einer Polymerisationsgefahr ausgesetzt ist.

20

Dies können beispielsweise Absorptionseinheiten, Desorptionseinheiten, Rektifikationseinheiten, beispielsweise Destillationsapparate oder Rektifikationskolonnen, Verdampfer, beispielsweise Natur- oder Zwangsumlaufverdampfer, Kondensatoren oder Vakuumeinheiten sein.

25

Beispielsweise können die Stabilisatoren am Kopf einer Rektifikationseinheit eindosiert werden, z. B. in den Kopf der Rektifikationseinheit, Entnahmeeinbauten oder über die trennwirksamen Einbauten, wie z. B. Böden, Packungen, Wellenbrecher oder Schüttungen, gesprüht oder gedüst oder zusammen mit dem Rücklauf, in einen Kondensator

30 eindosiert werden, z. B. eingesprüht, so dass der Kondensatorkopf und/oder die Kühlflächen benetzt sind, oder in einer Vakuumeinheit, wie in der EP-A 1 057 804 beschrieben oder als Sperrflüssigkeit in einer Flüssigkeitsringpumpe, wie in DE-A 101 43 565 beschrieben.

35

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Radikalfänger können sowohl als Lager- als auch als Transportstabilisator verwendet werden, d. h. zur Stabilisierung der reinen polymerisationsfähigen Verbindungen.

40

Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung Stabilisatormischungen, enthaltend

- i) wenigstens einen Radikalfänger, der mindestens zwei Glycineinheiten enthält, mit der Maßgabe, dass der Radikalfänger nicht ausgewählt ist aus Ethylendia-

mintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), trans-1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure (CYDTA) und deren Alkali- und Erdalkalisalze und

- 5 ii) wenigstens einen weiteren Stabilisator oder Costabilisator.

Radikalfänger mit mindestens zwei Glycineinheiten i) sind darin Verbindungen, die bevorzugt wenigstens eine Amid- und/oder Estereinheit enthalten, besonders bevorzugt Radikalfänger der Formel (I). Stabilisatormischungen mit den zuvor genannten bevorzugten erfindungsgemäßen Radikalfängern sind selbstverständlich ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Dabei sind Kombinationen aller zuvor genannter Komponenten möglich.

- 15 Stabilisatoren oder Costabilisatoren sind die oben angeführten sauerstoffhaltigen Gase, phenolischen Verbindungen, Chinone und Hydrochinone, N-Oxylverbindungen, aromatischen Amine und Phenylendiamine, Imine, Sulfonamide, Oxime, Hydroxylamine, Harnstoffderivate, phosphorhaltigen und/oder schwefelhaltigen Verbindungen, Komplexbildner auf TAA-Basis und/oder Metallsalze.

20 Bevorzugt sind Stabilisatormischungen aus dem Radikalfänger und Phenothiazin, Radikalfänger/Hydrochinon, Radikalfänger/Hydrochinonmonomethylether, Radikalfänger/4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, Radikalfänger/4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, Radikalfänger/2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, Radikalfänger/Phenothiazin/Hydrochinonmonomethylether, Radikalfänger/Phenothiazin/4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl oder Radikalfänger/Hydrochinonmonomethylether/4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl sowie gegebenenfalls jeweils wenigstens eines der genannten Cer-Salze, jeweils in An- oder Abwesenheit eines sauerstoffhaltigen Gases, bevorzugt in Anwesenheit.

30 Die erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen enthalten die Komponenten i) und ii) in Gewichtsverhältnissen i) : ii) zwischen 1:100 bis 100:1, bevorzugt 1:50 bis 50:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 10:1 und insbesondere 1:5 bis 5:1.

35 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Stoffmischungen, die die vorgenannten erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen und wenigstens eine polymerisationsfähige Verbindung enthalten. Dabei sind alle Kombinationen von erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen mit polymerisationsfähigen Verbindungen möglich.

40 Die Verwendung der Stoffmischungen, die die vorgenannten Stabilisatormischungen enthalten, zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Verbindungen gegen Polymerisati-

on bei der Aufarbeitung, Lagerung und/oder Transport ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Polymerisationsfähige Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe. Diese sind ausgewählt aus mono-, di- oder triethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren, C₁-C₂₀-Ethern, -Amiden, -Nitrilen und -Anhydriden dieser mono-, di- oder triethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, Vinylaromaten und -heteroaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylactamen mit 3 bis 10 C-Atomen im Ring, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen und N-Vinylaminverbindungen, Vinylhalogeniden, aliphatischen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, Vinylidenen oder Mischungen dieser Monomeren.

Bevorzugte mono-, di- oder triethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Carbonsäuren sind z. B. (Meth)acrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, Maleinsäure sowie deren C₁-C₂₀-Alkylester, -Amide, -Nitrile, -Aldehyde und -Anhydride wie z. B. (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäure-n-propylester, (Meth)acrylsäure-iso-propylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, (Meth)acrylsäurearylester, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, Alkylenglykol(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-tert.-butyl(meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester. Kationische Monomere dieser Gruppe sind beispielsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide wie Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte.

Weitere Monomere dieser Gruppe sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hydroxyisobutyl(meth)acrylat.

Weitere Monomere dieser Gruppe sind Phenyloxyethylglykol-mono-(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Ureidomethylmethacrylat, Amiono(meth)acrylate wie 2-Aminoethyl(meth)acrylat.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versatricsäurevinylester und Vinylacetat.

5 Als Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltende Alkohole sind z. B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Butylvinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Vinylisobutylether oder Dodecylvinylether zu nennen.

10 Als vinylaromatische und -heteroaromatische Verbindungen kommen beispielsweise Vinyltoluol, α - und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol, Styrol, Divinylbenzol, 2-Vinylpyridin, N-Vinylimidazol, N-Vinylpiperidon, N-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinyl-4-methylimidazol in Betracht.

15 Vinylactame mit 3 bis 10 C-Atomen im Ring sind beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, Laurolactam, oxygenierte Purine wie Xanthin oder dessen Derivate wie 3-Methylxanthin, Hypoxanthin, Guanin, Theophyllin, Coffein, Adenin oder Theobromin.

20 Weiterhin können offenkettige N-Vinylamidverbindungen und N-Vinylaminverbindungen wie beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid sowie N-Vinyl-N-dimethylamin, N-Vinyl-N-methylethylamin, N-Vinyl-N-diethylamin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden.

25 Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid und Vinylidenchlorid.

30 Als Aliphatische seien gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 olefinischen Doppelbindungen sind beispielsweise Ethylen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

Als Vinylidene sei beispielsweise Vinylidencyanid genannt.

35 Weitere polymerisationsfähige Verbindungen sind N-Vinylcaprolactam, Vinylphosphorsäuren, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, N-Vinylcarbazol, Hydroxymethylvinylketon, N,N-Divinylethylenharnstoff, Vinylencarbonat, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Nitroethylen, α -Chloracrylester, α -Cyanoacrylester, Methylenmalonester, α -Cyansorbinsäureester, Cyclopentadien, Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclododecen.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Radikalfänger zur Stabilisierung von mono-, di- oder triethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren, sowie deren C₁-C₂₀-Alkylester oder N-Vinylcaprolactam, N-

Vinylformamid, N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphorsäuren, N-Vinylcarbazol, N,N-Divinylethylenharnstoff, Trimethylolpropanacrylat, Ureidomethylmethacrylat, Styrol, Butadien oder Isopren eingesetzt.

- 5 Bevorzugte ungesättigte C₃-C₈-Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren C₁-C₈-Alkylester wie z. B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Radikalfänger in einem Verfahren verwendet, wie es in DE-A 100 64 642 beschrieben ist. Dazu wird in einem Verfahren zur Aufarbeitung von (Meth)acrylsäure in Gegenwart mindestens eines Stabilisators ein aus der Aufarbeitung stammendes, im wesentlichen von (Meth)acrylsäure befreites, Stabilisator enthaltendes Stoffgemisch in einen Destillationsapparat geführt und ein aus diesem erhaltener, Stabilisator enthaltender Leichtsiederstrom in die Aufarbeitung rückgeführt.

- 20 Für ein solches Verfahren sind solche erfindungsgemäßen Radikalfänger besonders geeignet, deren Dampfdrücke bei 141 °C (Siedepunkt von Acrylsäure) bei Normaldruck mindestens 15 hPa betragen, bevorzugt zwischen 20 und 800 hPa, besonders bevorzugt zwischen 25 und 500 hPa, ganz besonders bevorzugt zwischen 25 und 250 hPa und insbesondere zwischen 25 und 160 hPa, sowie deren Gemische.

- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Radikalfänger in einem Verfahren zur Aufarbeitung von N-Vinylmonomeren wie den genannten Vinylestern, Vinylethern, Vinylaromaten und -heteroaromaten sowie den offenkettigen N-Vinylamidverbindungen und N-Vinylaminverbindungen eingesetzt.

- 30 Selbstverständlich bezieht sich das Einsatzgebiet des erfindungsgemäßen Verfahrens auch auf Lagerung und Transport dieser polymerisationsfähigen Verbindungen.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprocente und -ppm.

- 35 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht auf diese Beispiele einschränken.

Beispiel 1

0,5 ml frisch aufgetaute und zur Entfernung des Lagerstabilisators zweifach destillierte Acrylsäure wurden unter Luftatmosphäre in 1,8 ml Ampullen abgefüllt.

5

Die Proben wurden alle im Umlufttrockenschrank bei 120 °C gelagert.

In jeder Testreihe wurden von jeder Acrylsäureprobe jeweils 3 Ampullen befüllt und getestet, der Mittelwert der Zeit bis zur vollständigen Polymerisation wurde visuell er-

10

fasst. Die durchschnittliche Standardabweichung innerhalb einer Versuchsreihe lag bei ca. 2 – 4 %.

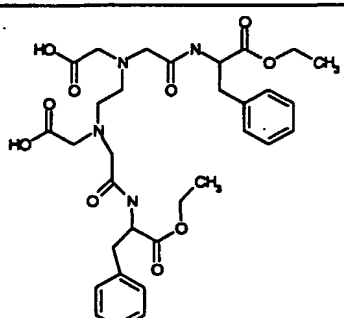
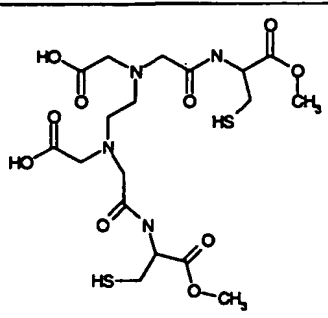
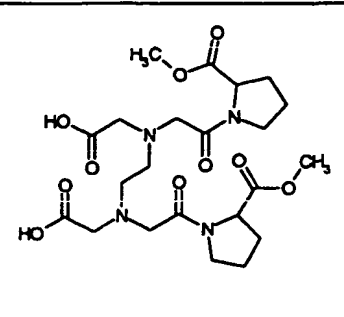
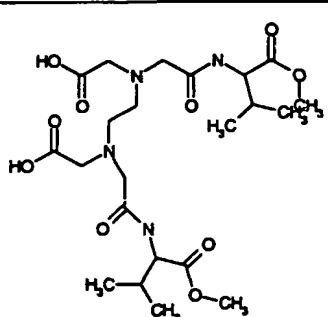
15 Die Konzentrationen betrugen, soweit nicht anders angegeben, 25 ppm Radikalfänger plus 10 ppm Phenothiazin (PTZ).

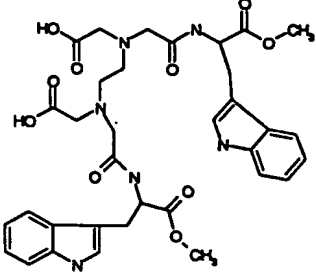
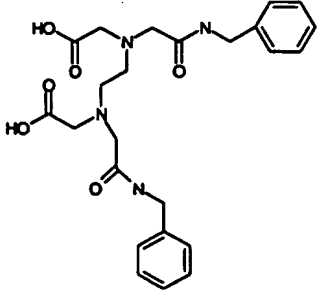
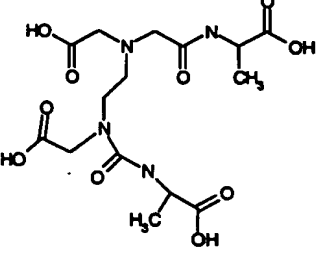
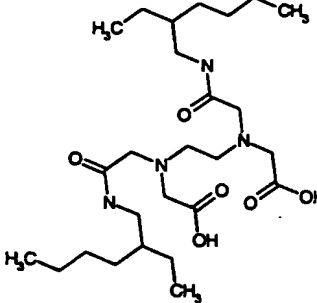
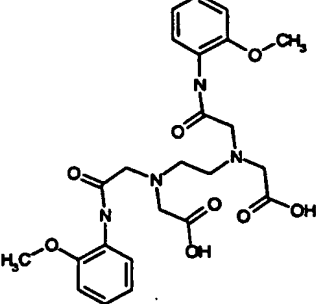
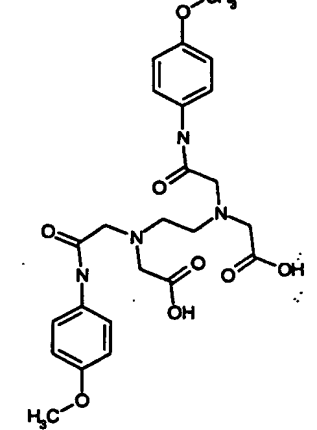
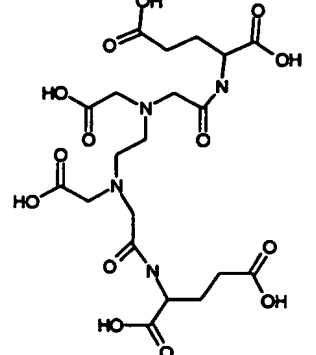
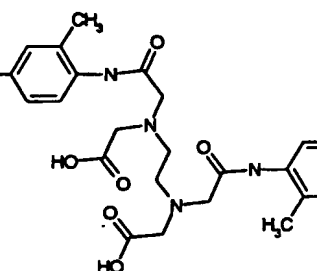
Die relative Wirksamkeit berechnet sich aus dem Quotienten aus der Zeit bis zur Polymerisation der Probe aus Radikalfänger und PTZ und der Zeit bis zur Polymerisation der Referenzprobe. Als Referenzprobe wurde reines PTZ verwendet, die relative Wirksamkeit der Referenzprobe beträgt demnach 1,0.

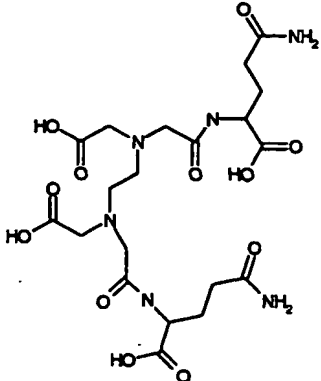
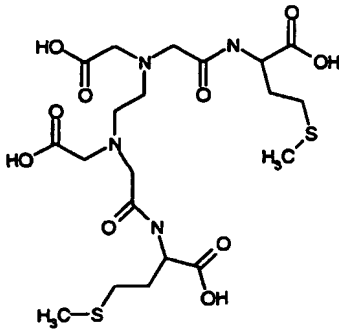
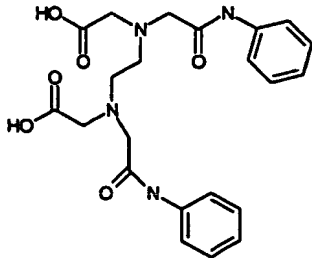
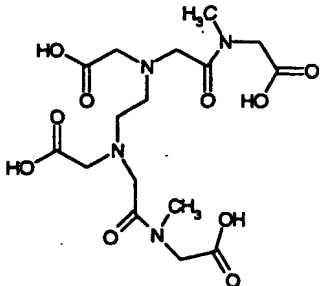
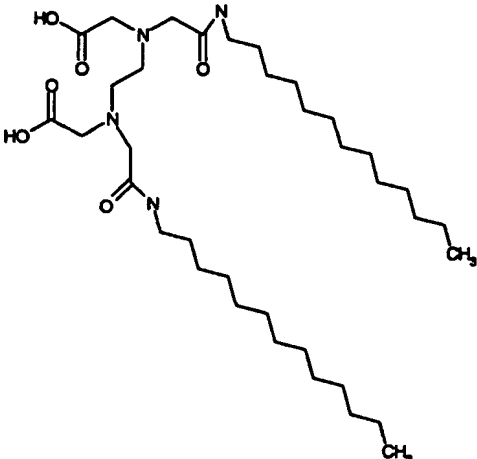
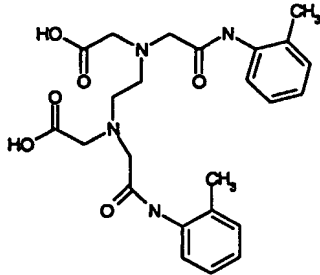
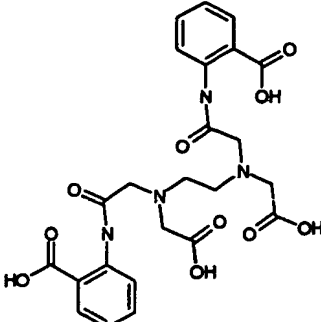
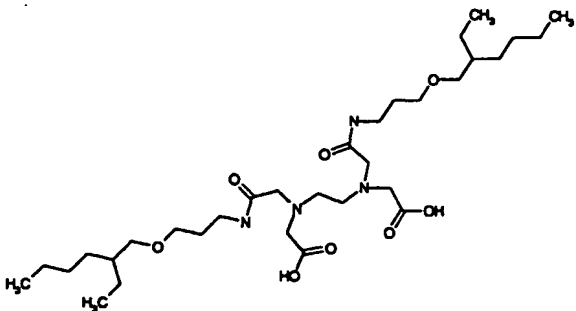
20

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

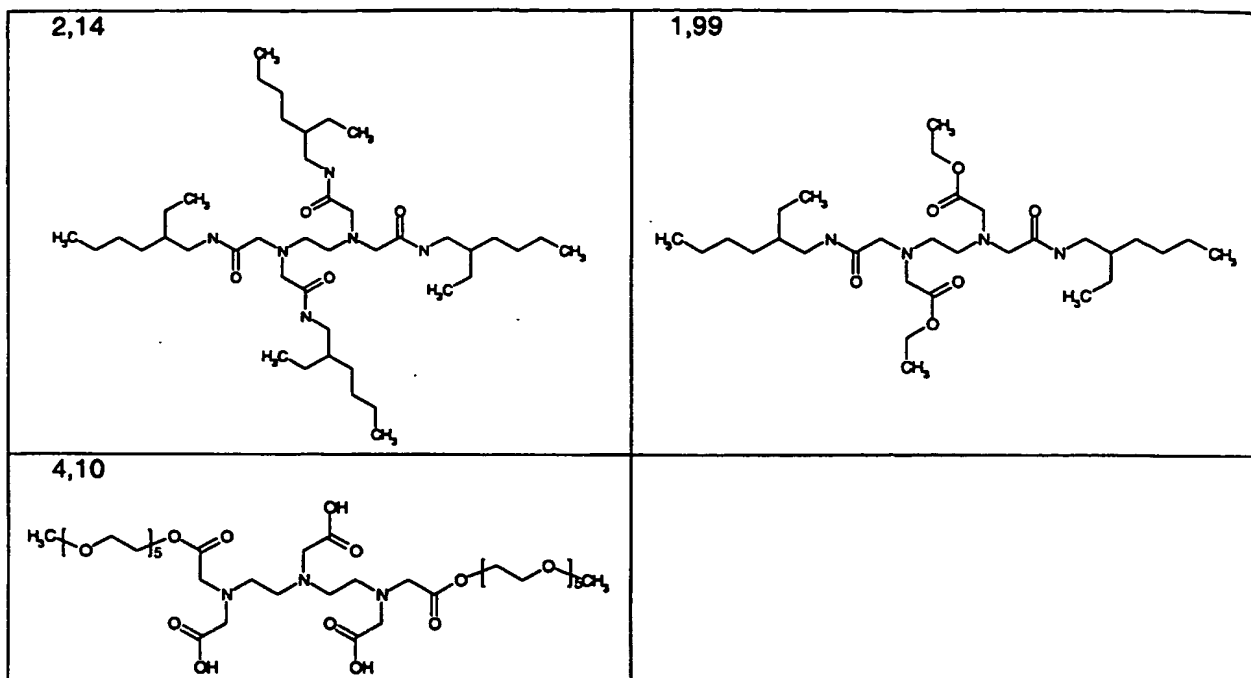
25 Tabelle 3

4,76 	4,30 
6,01 	7,55 

<p>5,30</p> 	<p>4,06</p> 
<p>6,50</p> 	<p>7,30</p> 
<p>7,00</p> 	<p>2,70</p> 
<p>6,54</p> 	<p>6,66</p> 

<p>11,42</p> 	<p>9,59</p> 
<p>8,09</p> 	<p>8,73</p> 
<p>3,22</p> 	<p>6,42</p> 
<p>5,47</p> 	<p>3,78</p> 

<p>3,03</p>	<p>6,10</p>
<p>7,20</p>	<p>6,00</p>
<p>7,80</p>	<p>4,46</p>
<p>5,84</p>	<p>4,10</p>
<p>6,66</p>	<p>8,00</p>



Beispiel 2

- 5 In einem 250 ml Rundkolben wurden 90 ml des Monomers mit der gewünschten Menge eines Stabilisators eingefüllt und mit der entsprechenden Atmosphäre gespült. Der Kolben wurde auf die gewünschte Lagertemperatur erhitzt. Es wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen. Diese wurden ramanspektroskopisch auf den Polymergehalt untersucht. Der Kurvenverlauf relativ zur unstabilisierten Probe zeigt die
- 10 Wirksamkeit des eingesetzten Stabilisatorsystems.

Als Referenz wurde ein Gemisch von N-Vinylpyrrolidon (NVP) und Pyrrolidon (1:1) eingesetzt und mit 25 ppm PTZ versetzt. Die Probe wurde bei 150 °C unter einer Luftatmosphäre untersucht. Es erfolgte schnelle Polymerbildung (PVP = Polyvinylpyrrolidon).

- 15 Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Zeit [min]	PVP [Gew-%] 25 ppm PTZ
0	0,0
15	4,4
30	9,4
45	13,1
60	16,6
75	19,0
90	21,8

105	23,6
120	25,0
135	27,4
150	29,2
165	30,8
180	32,7

- 5 Eine Mischung von jeweils 25 ppm Radikalfänger (Tabelle 3 aus Beispiel 1) und 25 ppm PTZ wurde zu einem Gemisch aus N-Vinylpyrrolidon und Pyrrolidon (1:1) gegeben und bei identischen Bedingungen erhitzt. Dabei konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den in Beispiel 1 verwendeten Radikalfängern ermittelt werden. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse eines Radikalfängers (Tabelle 3 aus Beispiel 1, 1. Eintrag) zusammengefasst. Die Bildung von PVP in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Radikalfängers und PTZ konnte erfolgreich unterdrückt werden.

Zeit [min]	PVP [Gew-%] 25 ppm PTZ 25 ppm Rf ¹⁾
0	0,0
15	0,3
30	0,1
45	0,2
60	0,7
75	0,3
90	0,5
105	0,7
120	1,1
135	2,0
150	1,5
165	2,3
180	2,7

10

¹⁾ Rf = Radikalfänger

15

Anschließend wurde anhand dieses Beispiels der Einfluss verschiedener Konzentrationen an PTZ und erfindungsgemäßem Radikalfänger untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 veranschaulicht. Daraus wird deutlich, dass ab einer Menge von jeweils 25 ppm PTZ und Radikalfänger kein signifikanter Unterschied in der Polymerisationssinhibierung erkennbar ist.

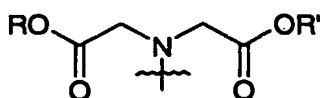
Zeit [min]	PVP [Gew-%] unstabilisiert	PVP [Gew-%] 12,5 ppm PTZ 12,5 ppm Rf ¹⁾	PVP [Gew-%] 25 ppm PTZ 25 ppm Rf ¹⁾	PVP [Gew-%] 50 ppm PTZ 50 ppm Rf ¹⁾	PVP [Gew-%] 100 ppm PTZ 100 ppm Rf ¹⁾
0	0,6	0,4	0,0	0,1	0,3
15	35,2	1,1	0,3	0,0	0,0
30	42,1	1,9	0,1	0,3	0,2
45	46,2	2,9	0,2	0,1	0,2
60	48,1	5,2	0,7	0,4	0,6
75	49,7	5,6	0,3	0,5	0,7
90	50,1	6,5	0,5	1,0	0,6
105	51,2	7,7	0,7	0,8	0,9
120	51,8	7,9	1,1	1,2	1,0
135	52,6	8,7	2,0	1,4	1,5
150	53,2	9,0	1,5	1,1	1,9
165	53,3	9,3	2,3	1,3	2,1
180	54,1	9,7	2,7	1,8	2,7

¹⁾ Rf = Radikalfänger

Patentansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Verbindungen gegen Polymerisation bei der Aufarbeitung, Lagerung und/oder Transport, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen Radikalfänger, der mindestens zwei Glycineinheiten enthält, verwendet, mit der Maßgabe, dass der Radikalfänger nicht ausgewählt ist aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), trans-1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure (CYDTA) und deren Alkali- und Erdalkalisalze.

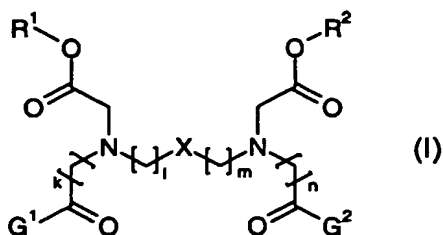
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen Radikalfänger, der mindestens zwei Glycineinheiten enthält, verwendet, mit der Maßgabe, dass der Radikalfänger nicht ≥ 2 der folgenden Struktureinheiten aufweist:



worin

- R, R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Metall sein können.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen Radikalfänger, der mindestens 2 Glycineinheiten und mindestens eine Amid- und/oder Estereinheit enthält, verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen Radikalfänger der Formel (I) verwendet

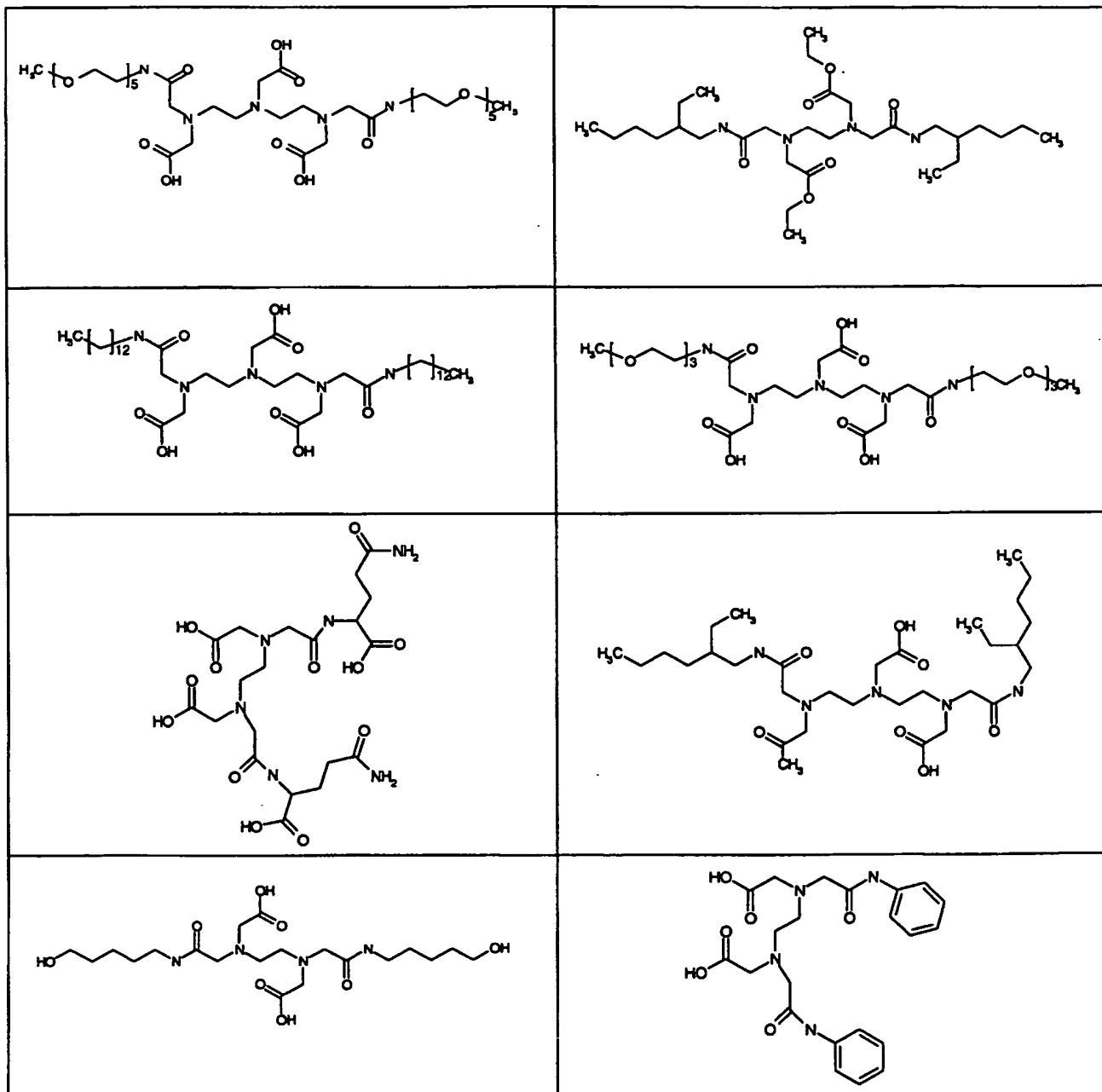


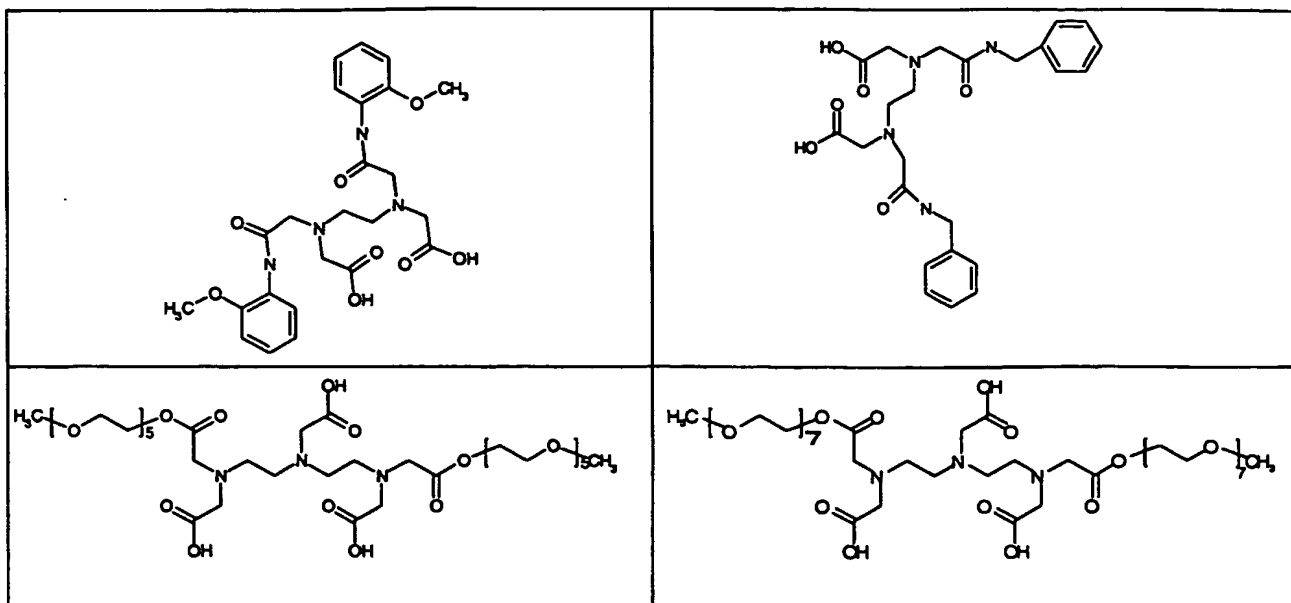
worin,

- G¹ NR³R⁴ oder OR⁷ sein kann,
- G² NR⁵R⁶ oder OR⁸ sein kann,

- 5 R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkenylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkinyl, C_2 - C_{20} -Alkinylcarbonyl, C_3 - C_{15} -Cycloalkyl, C_5 - C_{15} -Cycloalkylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Heterocyclen sein können,
- 10 R^7 und R^8 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkenylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkinyl, C_2 - C_{20} -Alkinylcarbonyl, C_3 - C_{15} -Cycloalkyl, C_5 - C_{15} -Cycloalkylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Heterocyclen sein können,
- 15 X C_1 - C_{20} -Alkyl, NCH_2COOR^9 , NR^{10} , O, S, PR^{11} , Se, $SiOR^{12}R^{13}$ oder Aryl sein kann, worin R^9 bis R^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl sein können, und
- 20 k, l, m, n unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 20 stehen können.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^2 gleich und Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl sind.
- 25 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 und R^5 gleich und Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl sind.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 und R^6 gleich und C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, Aryl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkenylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkinyl oder C_2 - C_{20} -Alkinylcarbonyl sind.
- 30 8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 und R^5 Wasserstoff und R^4 und R^6 ausgewählt sind aus Phenyl, Benzyl, p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, 1-Hydroxyhexyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethoxylat mit 4 bis 10 EO-Einheiten, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetraamin und Aminosäuren.
- 35 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R^7 und R^8 gleich und C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, Aryl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{20} -Alkenylcarbonyl, C_2 - C_{20} -Alkinyl oder C_2 - C_{20} -Alkinylcarbonyl sind.
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R^7 und R^8 ausgewählt sind aus Phenyl, Benzyl, p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, 1-Hydroxyhexyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethoxylat mit 4 bis 10 EO-Einheiten, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetraamin und Aminosäuren.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass X C₁-C₂₀-Alkyl oder CH₂NCOOR⁹ ist.
- 5 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens eine der folgenden Verbindungen einsetzt:





13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,1 bis 1000 ppm des Radikalfängers oder eines Radikalfängergemisches bezogen auf die polymerisationsfähige Verbindung einsetzt.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen Costabilisator einsetzt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Costabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe der sauerstoffhaltigen Gase, phenolischen Verbindungen, Chinone und Hydrochinone, N-Öxylverbindungen, aromatischen A-
mine, Phenylendiamine, Imine, Sulfonamide, Oxime, Hydroxylamine, Harnstoff-
derivate, phosphorhaltigen Verbindungen, schwefelhaltigen Verbindungen, Kom-
plexbildner auf Basis von Tetraazaannulen und Metallsalze, sowie gegebenen-
falls Mischungen davon.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass man als Costabilisator Phenothiazin, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin, Cer(III)acetat, Cer(III)ethylhexanoat, sauerstoffhaltige Gase und/oder Mischungen davon einsetzt.
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisationsfähige Verbindung mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält.

18. Verfahren nach Anspruch 17 dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisationsfähige Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der mono-, di- oder triethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren, C₁-C₂₀-Ester, -Amide, -Nitrile und -Anhydride dieser mono-, di- oder triethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren, Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylother von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, Vinylaromaten und -heteroaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylactame mit 3 bis 10 C-Atomen im Ring, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen und N-Vinylaminverbindungen, Vinylhalogenide, aliphatischen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, Vinylidene oder Mischungen dieser Monomeren.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass man als polymerisationsfähige Verbindung mono-, di- oder triethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Carbonsäuren, C₁-C₂₀-Ester dieser mono-, di- oder triethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäuren, Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylother von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, Vinylaromaten und -heteroaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylactame mit 3 bis 10 C-Atomen im Ring, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen oder N-Vinylaminverbindungen einsetzt.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 17 bis 19 dadurch gekennzeichnet, dass man als polymerisationsfähige Verbindung (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphorsäuren, N-Vinylcarbazol, N,N-Divinylethylenharnstoff, Trimethylolpropantriacyrat, Ureidomethylmethacrylat, Styrol, Butadien oder Isopren einsetzt.
21. Stabilisatormischung enthaltend
- i) wenigstens einen Radikalfänger, der mindestens zwei Glycineinheiten enthält, mit der Maßgabe, dass der Radikalfänger nicht ausgewählt ist aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), trans-1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure (CYDTA) und deren Alkali- und Erdalkalisalze und
- ii) wenigstens einen weiteren Stabilisator oder Costabilisator.
22. Stoffgemisch enthaltend eine Stabilisatormischung nach Anspruch 21 und wenigstens eine polymerisationsfähige Verbindung.

23. Verwendung einer Stabilisatormischung nach Anspruch 21 zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Verbindungen gegen Polymerisation bei der Aufarbeitung, Lagerung und/oder Transport.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/010492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K15/20 C07B63/04 C07C7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07B C09K C08F C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 226 066 A (RHONE POULENC CHIMIE) 20 June 1990 (1990-06-20) abstract page 1, line 1 - page 2, line 6 page 5, line 13 - line 18 page 9, line 1 - line 8 page 4, line 16 - line 26	1,2, 21-23
Y	the whole document	1-23
X	DE 199 20 796 A (ROEHM GMBH) 9 November 2000 (2000-11-09) cited in the application claims 1,6,8; example 1	1,2, 21-23
Y	the whole document	1-23
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2004

Date of mailing of the international search report

19/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/010492

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 101 05 014 A (SCHERING AG) 14 August 2002 (2002-08-14) cited in the application the whole document	1-23
Y	CH 569 405 A (CIBA GEIGY AG) 28 November 1975 (1975-11-28) cited in the application the whole document	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010492

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2226066	A	20-06-1990	FR 2639640 A1	01-06-1990
			BR 8905963 A	19-06-1990
			CA 1323375 C	19-10-1993
			MX 169985 B	03-08-1993
			NO 894645 A , B,	28-05-1990
			US 5043468 A	27-08-1991
DE 19920796	A	09-11-2000	DE 19920796 A1	09-11-2000
			AT 257145 T	15-01-2004
			DE 50004903 D1	05-02-2004
			EP 1057805 A1	06-12-2000
			US 6329543 B1	11-12-2001
DE 10105014	A	14-08-2002	DE 10105014 A1	14-08-2002
			WO 02059076 A1	01-08-2002
			EP 1353897 A1	22-10-2003
			JP 2004525107 T	19-08-2004
			NO 20033356 A	24-09-2003
			US 2002155065 A1	24-10-2002
CH 569405	A	28-11-1975	CH 569405 A5	28-11-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010492

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K15/20 C07B63/04 C07C7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07B C09K C08F C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 226 066 A (RHONE POULENC CHIMIE) 20. Juni 1990 (1990-06-20) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 6 Seite 5, Zeile 13 - Zeile 18 Seite 9, Zeile 1 - Zeile 8 Seite 4, Zeile 16 - Zeile 26	1,2, 21-23
Y	das ganze Dokument	1-23
X	DE 199 20 796 A (ROEHM GMBH) 9. November 2000 (2000-11-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,6,8; Beispiel 1	1,2, 21-23
Y	das ganze Dokument	1-23

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/11/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010492

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 101 05 014 A (SCHERING AG) 14. August 2002 (2002-08-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-23
Y	CH 569 405 A (CIBA GEIGY AG) 28. November 1975 (1975-11-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010492

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2226066	A	20-06-1990	FR 2639640 A1	01-06-1990
			BR 8905963 A	19-06-1990
			CA 1323375 C	19-10-1993
			MX 169985 B	03-08-1993
			NO 894645 A , B,	28-05-1990
			US 5043468 A	27-08-1991
DE 19920796	A	09-11-2000	DE 19920796 A1	09-11-2000
			AT 257145 T	15-01-2004
			DE 50004903 D1	05-02-2004
			EP 1057805 A1	06-12-2000
			US 6329543 B1	11-12-2001
DE 10105014	A	14-08-2002	DE 10105014 A1	14-08-2002
			WO 02059076 A1	01-08-2002
			EP 1353897 A1	22-10-2003
			JP 2004525107 T	19-08-2004
			NO 20033356 A	24-09-2003
			US 2002155065 A1	24-10-2002
CH 569405	A	28-11-1975	CH 569405 A5	28-11-1975